

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-009066

(43)Date of publication of application : 19.01.1993

(51)Int.Cl.

C04B 35/46
H01B 3/12
H01B 3/12

(21)Application number : 03-183577

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1991

(72)Inventor : NISHIYAMA TOSHIKI
HAMACHI YUKIO
SAKABE YUKIO

(54) NONREDUCIBLE DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a nonreducible dielectric porcelain compsn. which can be fired without converting the structure into a semiconductor even under low partial pressure of oxygen, has $\geq 3,000$ dielectric constant and ≥ 12.0 logIR insulation resistance and satisfies such temp. characteristics of dielectric constant that capacity at 25° C as a standard varies within $\pm 15\%$ range over a wide temp. range of -55 to +125° C.

CONSTITUTION: This nonreducible dielectric porcelain compsn. contains 100mol% base and 0.2-4.0mol% BaO, 0.2-3.0mol% MnO and 0.5-5.0mol% MgO as secondary components and further contains BaO-SrO-Li2O-SiO2 type oxide glass by 0.5-2.5 pts.wt. per 100 pts.wt. of the base and secondary components. The base consists of 92.0-99.4mol% BaTiO3 contg. ≤ 0.04 wt.% alkali metal oxides as impurities, 0.3-4.0mol% one or more kinds of oxides of rare earth elements (Re2O3) selected from Tb2O3, Dy2O3, Ho2O3 and Er2O3 and 0.3-4.0mol% Co2O3.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2958817

[Date of registration] 30.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-9066

(43) 公開日 平成5年(1993)1月19日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/46		D 7310-4 G		
H 0 1 B 3/12	3 0 3	9059-5 G		
	3 4 1	9059-5 G		

審査請求 未請求 請求項の数 1

(全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-183577

(22) 出願日 平成3年(1991)6月27日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 西 山 俊 樹

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72) 発明者 浜 地 幸 生

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72) 発明者 坂 部 行 雄

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74) 代理人 弁理士 岡田 全啓

(54) 【発明の名称】 非還元性誘電体磁器組成物

(57) 【要約】

【目的】 低酸素分圧下でも組織が半導体化せず焼成可能で、誘電率が3000以上、絶縁抵抗が $\log IR$ で12.0以上で、誘電率の温度特性が25℃の容量値を基準とし、-55℃～125℃の広い範囲で±15%の範囲内にあることを満足する非還元性誘電体磁器組成物を得る。

【構成】 不純物としてのアルカリ金属酸化物含有量が、0.04重量%以下の $BaTiO_3$ と Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 の中の1種類以上の希土類酸化物(Re_2O_3)と Co_2O_3 との配合比が、 $BaTiO_3$ 92.0～99.4モル%と Re_2O_3 0.3～4.0モル%と Co_2O_3 0.3～4.0モル%との範囲内の主成分100モル%に、 BaO 0.2～4.0モル%と MnO 0.2～3.0モル%と MgO 0.5～5.0モル%とからなる副成分を含有し、上記成分を100重量部として $BaO-SrO-Li_2O-SiO_2$ を主成分とする酸化物ガラスを0.5～2.5重量部含有する非還元性誘電体磁器組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不純物として含まれるアルカリ金属酸化物の含有量が0.04重量%以下の BaTiO_3 と、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 の中から選ばれる少なくとも1種類の希土類酸化物(Re_2O_3)と、 Co_2O_3 との配合比が、

BaTiO_3 92.0~99.4モル%、
 Re_2O_3 0.3~4.0モル%、および
 Co_2O_3 0.3~4.0モル%

の範囲内にある主成分100モル%に対し、副成分として、

BaO 0.2~4.0モル%、
 MnO 0.2~3.0モル%、および
 MgO 0.5~5.0モル%

を含有し、さらに上記成分を100重量部として、 $\text{BaO-SrO-Li}_2\text{O-SiO}_2$ を主成分とする酸化物ガラスを0.5~2.5重量部含有する、非還元性誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は非還元性誘電体磁器組成物に関し、特にたとえば、ニッケルなどの卑金属を内部電極材料とする積層コンデンサなどの誘電体材料として用いられる、非還元性誘電体磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の誘電体磁器材料は、中性または還元性の低酸素分圧下で焼成すると、還元され、半導体化を起こすという性質を有していた。そのため、内部電極材料としては、誘電体磁器材料の焼結する温度で熔融せず、かつ誘電体磁器材料を半導体化させない高い酸素分圧下で焼成しても酸化されない、たとえばPd、Ptなどの貴金属を用いなければならなかった。これは、製造される積層コンデンサの低コスト化の大きな妨げとなっていた。

【0003】そこで、上述の問題点を解決するために、たとえばNiなどの卑金属を内部電極の材料として使用することが望まれていた。しかし、このような卑金属を内部電極の材料として使用して、従来の条件で焼成すると、電極材料が酸化してしまい、電極としての機能を果たさない。そのため、このような卑金属を内部電極の材料として使用するためには、酸素分圧の低い中性または還元性の雰囲気において焼成しても半導体化せず、コンデンサ用の誘電体材料として、十分な比抵抗と優れた誘電特性とを有する誘電体磁器材料が必要とされていた。これらの条件をみたす誘電体磁器材料として、たとえば特開昭62-256422号の $\text{BaTiO}_3-\text{CaZrO}_3-\text{MnO}-\text{MgO}$ 系の組成や、特公昭61-14611号の $\text{BaTiO}_3-(\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の組成が提案されてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭62-256422号に開示されている非還元性誘電体磁器組成物では、 CaZrO_3 や焼成過程で生成する CaTiO_3 が、Mnなどとともに二次相を生成しやすいため、高温における信頼性の低下につながる危険性があった。

【0005】また、特公昭61-14611号に開示されている組成物は、得られる誘電体の誘電率が2000~2800であり、Pdなどの貴金属を使用している従来からの磁器組成物の誘電率である3000~3500と比較すると劣っていた。したがって、この組成物をコストダウンのために、そのまま従来の材料と置き換えるのは、コンデンサの小型大容量化という点で不利であり、問題が残されていた。

【0006】さらに、この組成物の誘電率の温度変化率(TCC)は、20℃の容量値を基準として、-25℃から+85℃の温度範囲では±10%であるが、+85℃を超える高温では、10%を大きく超えてしまい、EIAに規定されているX7R特性をも大きくはずれてしまうという欠点があった。

【0007】それゆえに、この発明の主たる目的は、低酸素分圧下であっても、組織が半導体化せず焼成可能であり、かつ誘電率が3000以上、絶縁抵抗が $10^9 \Omega$ 以上で12.0以上であり、さらに誘電率の温度特性が、25℃の容量値を基準として、-55℃~125℃の広い範囲にわたって±15%の範囲内にあることを満足する、非還元性誘電体磁器組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明は、不純物として含まれるアルカリ金属酸化物の含有量が0.04重量%以下の BaTiO_3 と、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 の中から選ばれる少なくとも1種類の希土類酸化物(Re_2O_3)と、 Co_2O_3 との配合比が、 BaTiO_3 92.0~99.4モル%と、 Re_2O_3 0.3~4.0モル%と、 Co_2O_3 0.3~4.0モル%との範囲内にある主成分100モル%に対し、副成分として、 BaO 0.2~4.0モル%と、 MnO 0.2~3.0モル%と、 MgO 0.5~5.0モル%とを含有し、さらに上記成分を100重量部として、 $\text{BaO-SrO-Li}_2\text{O-SiO}_2$ を主成分とする酸化物ガラスを0.5~2.5重量部含有する、非還元性誘電体磁器組成物である。

【0009】

【発明の効果】この発明にかかる非還元性誘電体磁器組成物は、中性または還元性の雰囲気において1260~1300℃の温度で焼成しても、組織が還元されて半導体化することがない。さらに、この非還元性誘電体磁器組成物は、 $10^9 \Omega$ 以上の高い絶縁抵抗値を示すとともに、3000以上の高誘電率を示し、容量温度変化率もEIAに規定されているX7R特性を満足

する。

【0010】したがって、この発明にかかる非還元性誘電体磁器組成物を積層セラミックコンデンサの誘電体材料として用いれば、内部電極材料としてNiなどで代表される卑金属材料を用いることができる。そのため、従来のPdなどの貴金属を用いたものに比べて、特性を落とすことなく、大幅なコストダウンを行うことが可能となる。

【0011】この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の実施例の詳細な説明から一層明らかとなろう。

【0012】

【実施例】出発原料として、不純物として含まれるアル*

*カリ金属酸化物の含有量が異なるBaTiO₃、Ba/Tiモル比補正のためのBaCO₃、希土類酸化物、Co₂O₃、MnO、MgO、酸化物ガラスを準備した。これらの原料を表1に示す組成割合となるように秤量して、秤量物を得た。なお、試料番号1～27については、アルカリ金属酸化物の含有量が0.03重量%のBaTiO₃を使用し、試料番号28については、アルカリ金属酸化物の含有量が0.05重量%のBaTiO₃を使用し、試料番号29については、アルカリ金属酸化物の含有量が0.07重量%のBaTiO₃を使用した。

【0013】

【表1】

*印はこの発明の範囲外

試料 番号	BaTiO ₃ (%)	Re ₂ O ₃ (%)	Co ₂ O ₃ (%)	BaO (%)	MnO (%)	MgO (%)	酸化物ガラス (重量%) (外添加)
1	97.0	Dy ₂ O ₃ 1.5	1.5	1.5	1.0	1.0	1.0
2	99.0	Dy ₂ O ₃ 0.5	0.5	1.5	1.0	1.0	1.0
3*	99.6	Dy ₂ O ₃ 0.2	0.2	1.5	1.0	1.0	1.0
4*	90.0	Dy ₂ O ₃ 5.0	5.0	1.5	1.0	1.0	1.0
5	93.0	Dy ₂ O ₃ 3.0	4.0	1.5	1.0	1.0	1.0
6	97.5	Ho ₂ O ₃ 1.5	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0
7	96.5	Ho ₂ O ₃ 1.5	2.0	0.5	1.5	2.0	1.0
8	96.5	Ho ₂ O ₃ 1.5	2.0	0.3	1.5	2.0	1.0
9*	96.5	Ho ₂ O ₃ 1.5	2.0	0.1	1.5	2.0	1.0
10	96.5	Ho ₂ O ₃ 1.5	2.0	3.0	1.5	2.0	1.0
11	96.5	Ho ₂ O ₃ 1.5	2.0	4.0	1.5	2.0	1.0
12*	96.5	Ho ₂ O ₃ 1.5	2.0	5.0	1.5	2.0	1.0
13	97.5	Tb ₂ O ₃ 1.0	1.5	1.5	2.5	3.0	1.0
14	97.5	Tb ₂ O ₃ 1.0	1.5	1.5	3.0	3.0	1.0
15*	97.5	Tb ₂ O ₃ 1.0	1.5	1.5	3.5	3.0	1.0
16	97.5	Tb ₂ O ₃ 1.0	1.5	1.5	0.3	3.0	1.0
17*	97.5	Tb ₂ O ₃ 1.0	1.5	1.5	0.1	3.0	1.0
18	96.5	Er ₂ O ₃ 2.0	1.5	1.5	1.5	2.0	2.0
19*	96.5	Er ₂ O ₃ 2.0	1.5	1.5	1.5	2.0	3.0
20	96.5	Er ₂ O ₃ 2.0	1.5	1.5	1.5	2.0	0.5
21*	96.5	Er ₂ O ₃ 2.0	1.5	1.5	1.5	2.0	0.3
22*	96.0	Dy ₂ O ₃ 1.5	2.5	1.5	1.0	0.2	1.0
23*	96.0	Dy ₂ O ₃ 1.5	2.5	1.5	1.0	0.4	1.0
24	96.0	Dy ₂ O ₃ 1.5	2.5	1.5	1.0	3.0	1.0
25	96.0	Dy ₂ O ₃ 1.5	2.5	1.5	1.0	4.0	1.0
26	96.0	Dy ₂ O ₃ 1.5	2.5	1.5	1.0	5.0	1.0
27*	96.0	Dy ₂ O ₃ 1.5	2.5	1.5	1.0	6.0	1.0
28*	96.0	Dy ₂ O ₃ 1.5	2.5	1.5	1.0	1.0	1.0
29*	96.0	Dy ₂ O ₃ 1.5	2.5	1.5	1.0	1.0	1.0

【0014】得られた秤量物に酢酸ビニル系バインダを5重量%添加した後、PSZボールを用いたボールミルで十分に湿式混合した。次に、この混合物中の分散媒を蒸発、乾燥した後、整粒の工程を経て粉末を得た。得られた粉末を2ton/cm²の圧力で、直径10mm、厚さ1mmの円板状にプレス成形して、成形体を得た。

【0015】次いで、このようにして得られた成形体

を、空気中において400℃で3時間保持の条件で脱バインダを行った後、H₂/N₂の体積比率が3/100の還元雰囲気ガス気流中において、表2に示す温度で2時間焼成し、磁器を得た。

【0016】

【表2】

*印はこの発明の範囲外

試料 番号	焼成温度 (°C)	誘電率 ϵ	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	容量温度変化率 (%)			絶縁抵抗 $\log IR$
				-55°C	+125°C	C_{MAX}	
1	1280	3150	1.7	-9.2	+2.1	9.2	12.7
2	1280	3420	1.9	-8.6	-0.3	8.6	12.6
3*	1300	3380	1.6	-13.6	+18.6	38.6	12.6
4*	1300	2820	1.7	-8.8	-0.6	8.8	11.7
5	1260	3230	1.8	-9.4	+2.4	9.4	12.7
6	1260	3290	1.6	-9.8	-0.3	9.8	12.7
7	1260	3160	1.7	-11.8	+1.8	11.8	12.5
8	1280	3170	1.8	-10.6	+2.8	10.6	12.6
9*	組織が半導体化したため測定不可能						
10	1300	3230	1.8	-11.8	-3.6	11.8	12.5
11	1300	3080	1.9	-11.4	-4.8	11.4	12.4
12*	1360°Cでも焼結不足のため測定不可能						
13	1280	3160	1.7	-6.8	+8.2	9.4	12.6
14	1260	3230	1.7	-7.4	+8.4	8.4	12.5
15*	1280	3040	1.7	-3.4	+9.2	9.2	10.5
16	1280	3170	1.6	-7.6	+0.3	7.6	12.6
17*	1280	2970	8.7	-20.6	-3.6	20.6	9.2
18	1260	3090	1.6	-9.1	+2.3	9.1	12.6
19*	1260	2880	1.8	-7.8	+3.8	7.8	12.4
20	1280	3140	1.7	-9.8	-6.8	9.8	12.5
21*	1360	3170	1.7	-8.6	+7.7	8.6	11.6
22*	1280	3130	1.6	-16.8	-3.6	16.8	11.5
23*	1280	3190	1.6	-14.8	-8.6	14.8	11.7
24	1300	3220	1.8	-3.8	-9.2	9.2	12.5
25	1280	3100	1.7	-7.4	+4.8	7.4	12.3
26	1280	3010	1.6	-8.6	+2.8	8.6	12.2
27*	1280	2860	1.7	-8.2	+3.6	8.2	11.4
28*	1280	2610	1.5	-7.2	+3.3	9.8	12.5
29*	1280	2420	1.6	-7.0	+3.7	10.8	12.4

【0017】得られた磁器の両面に、銀ペーストを塗布して、焼き付けることにより、銀電極を形成してコンデンサとした。そして、このコンデンサの室温における誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ 、絶縁抵抗値($\log IR$)および容量の温度変化率(TCC)を測定した。その結果を表2に示す。

【0018】なお、誘電率 ϵ 、誘電損失 $\tan \delta$ については、温度25°C、周波数1kHz、交流電圧1Vの条件で測定した。また、絶縁抵抗値については、温度25°Cにおいて直流電圧500Vを2分間印加して測定し、その結果を対数値($\log IR$)で示す。さらに、温度変化率(TCC)については、25°Cの容量値を基準とした時の-55°C、125°Cにおける変化率($\Delta C_{-55}/C_{25}$ 、 $\Delta C_{+125}/C_{25}$)および-55°C~+125°Cの間において、容量温度変化率が最大である値の絶対値、いわゆる最大変化率($|\Delta C/C_{25}|_{max}$)について示す。

【0019】表2から明らかなように、この発明にかかる非還元性誘電体磁器組成物は、優れた特性を示す。

【0020】この発明において主成分および副成分の範囲を上述のように限定する理由は次の通りである。

【0021】まず、主成分の範囲の限定理由について説

明する。

【0022】主成分であるBaTiO₃の構成比率を92.0~99.4モル%とするのは、構成比率が92.0モル%未満の場合には、希土類元素およびCo₂O₃の構成比率が多くなるため、試料番号4に示すように、絶縁抵抗値および誘電率の低下が生じ好ましくない。また、BaTiO₃の構成比率が99.4モル%を超える場合には、希土類元素およびCo₂O₃の添加の効果がなく、試料番号3に示すように、高温部(キュリー点付近)の容量温度変化率が大きく(+)側にはずれ好ましくない。さらに、BaTiO₃中のアルカリ金属酸化物含有量を0.04%以下とするのは、0.04%を超えると、試料番号28および29に示すように、誘電率の低下が生じ、実用的でなくなり好ましくない。

【0023】次に、副成分の範囲の限定理由について説明する。

【0024】BaO添加量を0.2~4.0モル%とするのは、添加量が0.2モル%未満の場合には、試料番号9に示すように、雰囲気焼成中に組織が半導体化し、絶縁抵抗値の著しい低下をまねくので好ましくない。また、添加量が4.0モル%を超える場合には、試料番号12に示すように、焼結性が低下するので好ましくな

い。

【0025】また、MnO添加量を0.2～3.0モル%とするのは、添加量が0.2モル%未満の場合には、試料番号17に示すように、組織の耐還元性向上に効果がなくなり、絶縁抵抗値の著しい低下をまねくので好ましくない。また、添加量が3.0モル%を超える場合には、試料番号15に示すように、絶縁抵抗値の低下が生じるので好ましくない。

【0026】MgO添加量を0.5～5.0モル%とするのは、添加量が0.5モル%未満の場合には、試料番号22および23に示すように、容量温度変化率をフラットにする効果がなく、特に低温側で(－)側にはずれる傾向があるとともに、絶縁抵抗値向上の効果もなくなるので好ましくない。また、添加量が5.0モル%を超

える場合には、試料番号27に示すように、誘電率 ϵ および絶縁抵抗値の低下が生じるので好ましくない。

【0027】最後に、BaO-SrO-Li₂O-SiO₂を主成分とする酸化物ガラスの添加量を0.5～2.5重量%とするのは、添加量が0.5重量%未満の場合には、試料番号21に示すように、焼結温度が低下し、耐還元性向上の効果がなくなるので好ましくない。また、添加量が2.5重量%を超える場合には、試料番号19に示すように、誘電率 ϵ の低下が生じるので好ましくない。

【0028】なお、表2に示す特性データは、単板コンデンサにおいて得られたデータであるが、同じ組成物をシート成形し、チップ加工を行った積層コンデンサにおいても、今回のデータとほぼ同等の結果が得られる。